



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>B01D 19/04, C11D 3/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/09701</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 12. März 1998 (12.03.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/04714 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 29. August 1997 (29.08.97)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 36 206.7      6. September 1996 (06.09.96)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ARTIGA GONZA- LEZ, Rene-Andres [DE/DE]; Einsteinstrasse 5, D- 40589 Düsseldorf (DE). LIPHARD, Maria [DE/DE]; Hülsebergstrasse 19, D-45279 Essen (DE). KRAUS, Ingrid [DE/DE]; Ellerkerchstrasse 8, D-40229 Düsseldorf (DE). HAMMELSTEIN, Stefan [DE/DE]; Ellystrasse 23, D-40591 Düsseldorf (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CZ, HU, JP, KR, PL, RU, SI, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRODUCING PARAFFIN-CONTAINING FOAM REGULATORS <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PARAFFINHALTIGEN SCHAUMREGULATOREN		
<b>(57) Abstract</b> <p>A process is disclosed for producing <u>stable foam regulator compositions</u> which during the production of particulate washing and cleaning agents withstand the mixing process with the remaining constitutive elements of the washing or cleaning agents without losing their granulated structure and without dusting, but which nevertheless are quickly dissolved, without leaving any residues, in the conditions of use, releasing the foam-inhibiting combination of active substances, which in particular include a low melting paraffin. For this purpose, a progressive granulation process is carried out in a granulation mixer, <u>in that 50 to 100 parts by weight of an inorganic carrier salt, optionally with up to 5 parts by weight of an anionic and/or non-ionic cellulose ethers</u> are intensively mixed, 1 to 10 parts by weight of an aqueous alkali silicate and/or polymer polycarboxylate solution are added while granulation is pursued, and finally 10 parts by weight of a <u>antifoaming combination of active substances</u> heated up to a temperature in the 70 °C to 180 °C range is added.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Ein Verfahren zur Herstellung stabiler Schaumregulatorzubereitungen, die bei der Herstellung teilchenförmiger Wasch- und Reinigungsmittel den Mischprozeß mit den übrigen Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteilen ohne Zerstörung ihrer granularen Struktur und ohne Staubbildung überstehen und sich dennoch unter Anwendungsbedingungen schnell und rückstandsfrei lösen und die schauminhibierende Wirkstoffkombination, zu welcher insbesondere ein niedrighschmelzendes Paraffin gehören sollte, freisetzen, war zu entwickeln. Dies gelingt im wesentlichen dadurch, daß man in einem Granulationsmischer eine Aufbaugranulation derart durchführt, daß man eine Menge von 50 bis 100 Gewichtsteilen anorganischem Trägersalz, gegebenenfalls mit einer Menge von bis zu 5 Gewichtsteilen eines anionischen und/oder nichtionischen Celluloseethers intensiv mischt, unter weiterem Granulieren eine Menge von 1 bis 10 Gewichtsteilen wäßriger Alkalisilikat- und/oder polymerer Polycarboxylat-Lösung zugibt, und daraufhin 10 Gewichtsteile der auf eine Temperatur im Bereich von 70 °C bis 180 °C erwärmten Entschäumerwirkstoffkombination zusetzt.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KR	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SR	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Verfahren zur Herstellung von paraffinhaltigen Schaumregulatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen Schaumregulatorgranulats für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln, enthaltend anorganisches, wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares Trägersalz sowie Paraffinwachs, durch Aufbaugranulation, und die Verwendung der so hergestellten Granulate als schaumregulierende Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln.

Die Verwendung von Bisamiden als Entschäumer für Waschmittel ist aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 20 43 087 bekannt. Die dort genannten Rezepturen besitzen jedoch keine gleichmäßige Entschäumerwirkung über einen großen Temperaturbereich und weisen insbesondere bei niedrigen Waschtemperaturen Schwächen auf. In der europäischen Patentschrift EP 087 233 wird ein Verfahren zur Herstellung eines schwachschäumenden Waschmittels beschrieben, bei dem Gemische aus einer öligen beziehungsweise wachsartigen Substanz und Bisamiden auf ein Trägerpulver, insbesondere ein sprühgetrocknetes tensidhaltiges Waschmittel aufgetragen werden. Die ölige beziehungsweise wachsartige Substanz kann zum Beispiel aus Vaseline mit einem Schmelzpunkt von 20 °C bis 120 °C bestehen. In den Beispielen wird für diesen Zweck Mineralöl eingesetzt. Offensichtlich dient diese Komponente in erster Linie als Träger beziehungsweise Dispergiermittel für das Bisamid. Bei einem Einsatz von 2 Gewichtsprozent Entschäumergemisch, bezogen auf das Mittel, werden zwar nach dem Ross-Miles-Test befriedigende Werte erhalten, jedoch erscheinen diese Einsatzmengen für die Praxis viel zu hoch. Außerdem besteht bei dieser Art der Konfektionierung, nämlich dem Aufsprühen des Entschäumergemischs auf das sprühgetrocknete, tensidhaltige Waschmittel die Gefahr, daß sich das Herstellungsverfahren nachteilig auf die Lagerbeständigkeit der sich ausschließlich an der Oberfläche des Schaumregulierungsmittels befindenden Schaumregulierungskomponente auswirkt mit dem Ergebnis, daß deren Aktivität mit zunehmender Lagerzeit abnimmt. Um ihre Wirkung zu steigern und gleichzeitig die erforderliche Anwendungskonzentration herabzusetzen, werden diesen

Entschäumen häufig weitere bekannte Schauminhibitoren zugesetzt, insbesondere Polysiloxane oder Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische. Polysiloxane sind bei bekannt guter Entschäumerwirkung jedoch vergleichsweise aufwendig in der Herstellung, was sie als Rohstoffe in der Regel teurer als vergleichbare Wirksubstanzen macht, und besitzen den Nachteil, daß sie oft als in ihrer biologischen Abbaubarkeit im Abwasser nicht völlig befriedigend empfunden werden. Weitere Bisamide enthaltende Mittel sind aus den europäischen Patentschriften EP 075 437 und EP 094 250 bekannt. Dort beschriebene Mittel enthalten jedoch Silikone. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 28 57 155 sind Waschmittel mit einem Schaumregulierungsmittel bekannt, das hydrophobes Siliziumdioxid und ein Gemisch aus festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls im Gemisch mit Fettsäureestern, enthält. In der europäischen Patentanmeldung EP 309 931 sind Schaumregulierungsmittel beschrieben worden, welche auf ein relativ aufwendiges Gemisch aus Paraffinwachs und mikrokristallinem Paraffinwachs angewiesen sind. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/17772 sind Carbonsäure-bisamid-enthaltende Schaumregulierungsmittel auf Paraffin-Basis bekannt, bei deren Paraffinwachskomponente der Flüssiganteil so niedrig wie möglich liegt und vorzugsweise ganz fehlt. Dort besitzen bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, und bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%. Derartige Mittel weisen allerdings bei der in neuerer Zeit immer mehr Bedeutung gewinnenden maschinellen Wäsche im Niedrigtemperaturbereich in manchen Fällen eine als unzureichend empfundene Entschäumerleistung auf.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 008 829 sind feste Waschmittel bekannt, die ein Schaumkontrollierungssystem aus Wachs, hydrophobiertem Kieselgel, bestimmten nichtionischen Dispergierungsmitteln und gegebenenfalls Silikonen enthalten, das in inniger Mischung mit den übrigen Waschmittelbestandteilen vorliegt. Dabei kann das zuvor verflüssigte Schaumkontrollierungssystem auf ein vorgefertigtes, insbesondere sprühgetrocknetes Trägerkorn, das alle oder einen Teil der übrigen Waschmittelbestandteile enthält, aufgesprüht werden. Ein derartiges Herstellungsverfahren ist durch seine Mehrstufigkeit relativ aufwendig.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 36 194 ist ein Verfahren zur Herstellung schüttfähiger Schaumregulatorgranulate durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Dispersion, die wasserunlöslichen Entschäumerwirkstoff, anorganisches Trägersalz und bestimmte Celluloseethergemische enthalten, bekannt. Ein derartiges Verfahren kann durch die thermische Belastung unter Sprühtrocknungsbedingungen insbesondere bei Verwendung von niedrigschmelzenden Paraffinwachsen zu Produkten führen, die nicht in allen Fällen optimale Entschäumerleistung aufweisen.

Wegen ihrer guten Wirksamkeit bei vom Verbraucher in verstärktem Maße angewendeten Niedrigtemperaturwaschprogrammen ist aber gerade der Einsatz solcher niedrigschmelzender Paraffine besonders interessant.

Zusätzlich bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung stabiler Schaumregulatorzubereitungen zu entwickeln, die bei der Herstellung teilchenförmiger Wasch- und Reinigungsmittel den Mischprozeß mit den übrigen Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteilen ohne Zerstörung ihrer granularen Struktur und ohne Staubbildung überstehen und sich dennoch unter Anwendungsbedingungen schnell und rückstandsfrei lösen und den schauminhibierenden Wirkstoff freisetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung schüttfähiger Schaumregulatorgranulate, die eine Entschäumerwirkstoffkombination aus einem Paraffinwachs und einem von Diaminen und Carbonsäuren abgeleiteten Bisamid und anorganisches, wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares Trägersalz enthalten, ist dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Granulationsmischer eine Aufbaugranulation derart durchführt, daß man eine Menge von 50 bis 100 Gewichtsteilen, insbesondere 60 bis 85 Gewichtsteilen des anorganischen Trägersalzes, vorzugsweise enthaltend Alkalisulfat und/oder Alkalicarbonat, gegebenfalls mit einer Menge von bis zu 5 Gewichtsteilen, insbesondere 1 bis 3 Gewichtsteilen eines anionischen und/oder nichtionischen Celluloseethers intensiv mischt, unter weiterem Granulieren eine Menge von 1 bis 10 Gewichtsteilen, insbesondere 2 bis 8 Gewichtsteilen wäßriger Alkalisilikat- und/oder polymerer Polycarboxylat-Lösung zugibt, und daraufhin 10 Gewichtsteile der auf eine Temperatur

im Bereich von 70 °C bis 180 °C erwärmten Entschäumerwirkstoffkombination zusetzt. Vorzugsweise werden nach der Zugabe der Entschäumerwirkstoffkombination 5 bis 20 Gewichtsteile, insbesondere 7 bis 15 Gewichtsteile Wasser oder einer wäßrigen Natriumsilikat- und/oder polymerer Polycarboxylat-Lösung zugesetzt. In diesen Fällen erhält man einen besonders stabilen Kornaufbau. Bemerkenswert ist, daß man bei diesem Vorgehen nicht auf ein etwaiges Erwärmen des Trägermaterials angewiesen ist, sondern dieses bei Umgebungstemperatur beziehungsweise der Temperatur, die sich durch den Energieeintrag des Mischvorgangs ergibt, belassen kann.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man das vorzugsweise phosphatfreie Trägersalzgemisch, gegebenenfalls nach Zugabe des Celluloseether-Gemisches, innerhalb eines Zeitraums von 5 Sekunden bis 30 Sekunden insbesondere in einem Zwangsmischer, zum Beispiel einem Fukae®-Mischer FS30, einem Eirich®-Mischer, einem Lödige®-Pflugscharmischer oder einem Shugi®-Mischer, homogenisiert, die wäßrige Alkalisilikat-Lösung zügig, das heißt möglichst rasch, zugibt, anschließend die flüssige geschmolzene Entschäumerwirkstoffkombination einträgt, danach, falls verwendet, das Wasser beziehungsweise die wäßrige Alkalisilikat- und/oder Polycarboxylat-Lösung innerhalb eines Zeitraums von 10 Sekunden bis 30 Sekunden zusetzt und noch 10 Sekunden bis 10 Minuten granuliert. Dabei können die in flüssiger Form eingesetzten Inhaltsstoffe über die in Granulationsmischern üblicherweise vorhandenen Spritzdüsen eingebracht werden.

Die Entschäumerwirkstoffkombination besteht vorzugsweise aus 70 Gew.-% bis 95 Gew.-% Paraffinwachs beziehungsweise Paraffinwachsgemisch sowie 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines von C<sub>2-7</sub>-Diaminen und gesättigten C<sub>12-22</sub>-Carbonsäuren abgeleiteten Bisamids. Das Paraffinwachs ist bei Raumtemperatur fest und liegt vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 °C zu mindestens 35 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 45 Gew.-%, und weniger als 100 Gew.-% in flüssiger Form vor.

Das in der Entschäumerwirkstoffkombination enthaltene Paraffinwachs stellt im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung

bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Wachs durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Paraffine mit weniger als 17 C-Atomen sind erfindungsgemäß nicht brauchbar, ihr Anteil im Paraffinwachsgemisch sollte daher so gering wie möglich sein und liegt vorzugsweise unterhalb der mit üblichen analytischen Methoden, zum Beispiel Gaschromatographie, signifikant meßbaren Grenze. Vorzugsweise werden Wachse verwendet, die im Bereich von 20 °C bis 70 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt der Flüssiganteil bei 40 °C möglichst hoch, ohne bei dieser Temperatur schon 100 % zu betragen. Bevorzugte Paraffinwachsgemische weisen bei 40 °C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60 °C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% auf. Dies hat zur Folge, daß die Paraffine bei Temperaturen bis hinunter zu mindestens 70 °C, vorzugsweise bis hinunter zu mindestens 60 °C fließfähig und pumpbar sind. Außerdem ist darauf zu achten, daß die Paraffine möglichst keine flüchtigen Anteile enthalten. Bevorzugte Paraffinwachse enthalten weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% bei 110 °C und Normaldruck verdampfbare Anteile. Erfindungsgemäß brauchbare Paraffinwachse können beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Lunaflex® der Firma Fuller sowie Deawax® der DEA Mineralöl AG bezogen werden.

Die zweite Komponente der Entschäumerwirkstoffkombination besteht aus Bisamiden, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Zu den geeigneten Fettsäuren gehören zum Beispiel Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und

Hexamethyldiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bis-myristoyl-ethylendiamin, Bis-palmitoyl-ethylendiamin, Bis-stearoyl-ethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethyldiamins.

Die Bisamide liegen vorzugsweise, wie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 309 931 beschrieben, in feinverteilter Form vor und weisen insbesondere eine mittlere Korngröße von weniger als 50  $\mu\text{m}$  auf. Vorzugsweise liegt die maximale Korngröße der Partikel unter 20  $\mu\text{m}$ , wobei mindestens 50 %, insbesondere mindestens 75 % der Partikel kleiner als 10  $\mu\text{m}$  sind.

Die Herstellung der Entschäumerwirkstoffkombination kann in der Weise erfolgen, daß man in eine Schmelze des Paraffinwachses das feinteilige Bisamid einträgt und durch intensives Vermischen darin homogenisiert. Die Schmelze sollte dazu eine Temperatur von mindestens 90 °C und höchstens 200 °C aufweisen. Vorzugsweise beträgt die Temperatur, bei der man die Paraffinwachsschmelze hält, um sie auf das Trägermaterial aufzubringen, 100 °C bis 150 °C. Wesentlich für eine gute Wirksamkeit des Entschäumers ist das Vorliegen einer stabilen Dispersion der Bisamid-Teilchen in der Paraffinmatrix, was durch eine der genannten Definition entsprechende Teilchengröße bewirkt werden kann. Zwecks Erzielung dieses Dispersionszustandes kann man ein Bisamid einsetzen und dispergieren, das von vornherein die entsprechende Teilchengröße aufweist, oder man verwendet ein grobteiligeres Ausgangsmaterial und unterwirft die Schmelze einer intensiven Rührbehandlung oder einer Mahlbehandlung mittels Kolloidmühlen, Zahnmühlen oder Kugelmühlen, bis die erwünschte Teilchengröße erreicht ist. Auch ein vollständiges Aufschmelzen der Bisamide in der Paraffinschmelze und anschließendes Abkühlen auf Temperaturen unterhalb des Erstarrungspunktes der Bisamide durch Aufbringen auf das kältere Trägermaterial kann zu einer entsprechend feinen Kornverteilung der Bisamide führen.

Das vorzugsweise phosphatfreie Trägersalzgemisch für die Entschäumerwirkstoffkombination enthält gut wasserlösliche anorganische Salze wie zum Beispiel Alkalisulfate, Alkalicarbonate und/oder Alkalisilikate. In einer bevorzugten Ausführungsform der



Erfindung enthält es sowohl Alkalicarbonat als auch Alkalisulfat, wobei insbesondere letzteres für die guten Lösungseigenschaften der erfindungsgemäßen Granulate verantwortlich ist. Das Trägermaterial kann zusätzlich weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche, wasserdispergierbare Stoffe enthalten. Zu den zusätzlich verwendbaren Trägermaterialien gehören insbesondere Alkalichloride, Erdalkalisilikate, Alumosilikate, beispielsweise Zeolith A, P und X, und Schichtsilikate, beispielsweise Bentonit. Derartige zusätzliche Trägermaterialien sind vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bezogen auf fertiges Granulat, in dem Trägersalzgemisch enthalten.

Zu den erfindungsgemäß brauchbaren Celluloseethern gehören insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose und deren Mischungen. Vorzugsweise werden Mischungen aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose eingesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Derartige Celluloseether werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens normalerweise in fester Form eingesetzt, können aber auch als wäßrige Lösungen verwendet werden, die in üblicher Weise vorgequollen sein können. Celluloseethergemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80:20 bis 40:60, insbesondere von 75:25 bis 50:50.

Bei dem im Trägermaterial in fester Form wie auch in Form der genannten wäßrigen Lösung brauchbaren Alkalisilikat handelt es sich vorzugsweise um ein Natriumsilikat mit einem Molverhältnis  $\text{Na}_2\text{O}$  zu  $\text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,35. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Die wäßrige

Alkalisilikatlösung, falls verwendet, enthält vorzugsweise 25 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalisilikat.

Zu den gegebenenfalls eingesetzten polymeren Polycarboxylaten gehören insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110 sowie polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Es können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten  $C_3$ - $C_8$ -Carbonsäure und vorzugsweise von einer  $C_3$ - $C_4$ -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer  $C_4$ - $C_8$ -Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von  $C_1$ - $C_4$ -Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise

(Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleinat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure beziehungsweise Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3 000 und 10 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die polymeren Polycarboxylate werden vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren, für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln geeigneten Schaumregulatorgranulate enthalten vorzugsweise 60 Gew.-% bis 90 Gew.-% anorganisches Trägersalz beziehungsweise Trägersalzgemisch, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% eines Gemisches aus Alkalicarboxymethylcellulose und nicht-

ionischem Celluloseether, insbesondere im Gewichtsverhältnis 80:20 bis 40:60, 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 20 Gew.-% Entschäumerwirkstoffkombination, 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat, 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% polymeres Polycarboxylat und bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasser. Ein Wassergehalt im angegebenen Bereich stellt sich normalerweise von selbst ein, wenn man die erfindungsgemäßen Verfahrensparameter einhält. Ein erfindungsgemäß hergestelltes Schaumregulatorgranulat kann aber auch im Anschluß an die Aufbaugranulationsschritte einer Trocknung in üblicher Weise, zum Beispiel unter Verwendung von Wirbelbett-Trocknern, unterworfen werden, falls der Wassergehalt zu hoch liegt.

Erfindungsgemäß hergestellte Schaumregulatoren sind vorzugsweise frei von emulgierend beziehungsweise dispergierend wirkenden Tensiden. Unter Tensiden sind oberflächenaktive Verbindungen mit hydrophobem Molekülteil und hydrophilen anionischen, ampholytischen, zwitterionischen, kationischen und nichtionischen Gruppen zu verstehen, die in wäßriger Lösung oder Dispersion eine reinigende beziehungsweise emulgierende Wirkung entfalten. Der hydrophobe Molekülteil besteht im allgemeinen aus einem Kohlenwasserstoffrest beziehungsweise einem substituierten Kohlenwasserstoffrest oder einem in Wasser schwer löslichen Polyglykoetherrest, zum Beispiel einem Polypropylenglykol- beziehungsweise Polybutylenglykol-Etherrest. Verbindungen mit nichtpolarem Molekülaufbau, insbesondere die genannten Celluloseether oder polymeren Polycarboxylate, die unter bestimmten Voraussetzungen in Wasser ebenfalls eine Dispergierwirkung entfalten können, fallen nicht unter die Definition "Tenside" und können enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Entschäumergranulate besitzen normalerweise Schüttgewichte im Bereich von 600 Gramm pro Liter bis 1400 Gramm pro Liter, insbesondere 800 Gramm pro Liter bis 1200 Gramm pro Liter. In der Regel weisen mehr als 80 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 90 Gew.-% und insbesondere mehr als 95 Gew.-% des Granulats Korngrößen im Bereich von 0,1 mm bis 2,0 mm auf. In einer bevorzugten

Ausführungsform liegt die mittlere Teilchengröße der Entschäumergranulate im Bereich von 0,4 mm bis 0,8 mm, wobei besonders bevorzugt möglichst geringe Anteile des Granulats Teilchengrößen außerhalb dieses Bereichs aufweisen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Entschäumergranulate sind lagerstabil, lassen sich problemlos ohne Staubbildung mit üblichen pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen mischen und werden rückstandsfrei in Waschmaschinen eingespült. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ihre Verwendung als schaumregulierende Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln. Sie lösen sich schon bei Temperaturen unter 60 °C rasch auf und geben somit auch bei Niedrigtemperaturwaschbedingungen beziehungsweise schon in der Anfangsphase der Hochtemperaturwäsche den schauminhibierenden Wirkstoff frei, wobei ihre Entschäumerleistung über den gesamten Waschzyklus gleichbleibend hoch ist.

Die erfindungsgemäßen Entschäumergranulate zeichnen sich insbesondere auch dadurch aus, daß der Entschäumerwirkstoff in den fertigen Partikeln im Unterschied zu sprühgetrockneten Zubereitungen eine erhöhte Wirksamkeit besitzt. Die erfindungsgemäßen Granulate weisen eine Entschäumerleistung auf, die von sprühgetrockneten Erzeugnissen ähnlicher Zusammensetzung nur mit höheren Mengen an eingesetztem Wirkstoff erreicht wird.

## Beispiele

### Beispiel 1

In einem 135 l Lödige®-Pflugschar-Mischer wurden 16,2 kg Natriumsulfat und 0,5 kg eines 66 Gew.-% Aktivsubstanz (Rest Natriumchlorid und Natriumglykolat) enthaltenden Gemisches aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose (Gewichtsverhältnis etwa 70:30) innerhalb von 15 Sekunden mit eingeschaltetem Zerkacker homogenisiert. Innerhalb von 15 Sekunden wurden 0,5 kg einer 34-gewichtsprozentigen wäßrigen Natriumsilikat-Lösung und anschließend 0,7 kg einer wäßrigen 34-gewichtsprozentigen Lösung von polymerem Polycarboxylat eingetragen. Danach wurden 2 kg einer auf 150 °C erhitzten Schmelze aus 88 Gew.-% Paraffin (Erstarrungspunkt nach DIN ISO 2207 45 °C, Flüssiganteil bei 40 °C ca. 66 Gew.-%, bei 60 °C ca. 96 %) und 12 Gew.-% Ethylendiamin-bistearoylamid innerhalb von 180 Sekunden eingedüst. Im Anschluß wurden innerhalb von 30 Sekunden 1,6 kg Wasser zugegeben und noch 120 Sekunden nachgemischt. Anschließend wurde das Feuchtgranulat in einem Wirbelbett-Trockner bei 80 °C getrocknet. Man erhielt ein hart-körniges, trockenes und gut rieselfähiges Entschäumergranulat G1 mit einem Schüttgewicht von 1200 Gramm pro Liter, das zu 98 Gew.-% aus Teilchen mit Korngrößen über 0,1 mm und zu 60 Gew.-% aus Teilchen mit Korngrößen von 0,8 mm bis 2,0 mm bestand.

### Beispiel 2

Durch einfaches Vermischen von jeweils 1,5 Gew.-% an Schaumregulatorgranulat B1 beziehungsweise V1 mit einem üblichen Universalwaschmittelbasispulver, welches 21 Gew.-% Zeolith Na-A, 20 Gew.-% Natriumsulfat, 3 Gew.-% Natriumsilikat, 10 Gew.-% Natriumcarbonat, 3,5 Gew.-% polymeres Polycarboxylat (Sokalan® CP5), 8 Gew.-% Natriumalkylbenzolsulfonat, 2 Gew.-% Niotensid, 1,5 Gew.-% Seife, 22 Gew.-% Natriumperborat und 2 Gew.-% TAED, Rest auf 100 Gew.-% Wasser enthielt, wurden Waschmittel hergestellt. Durch Waschversuche (Trommelwaschmaschine Miele® W 918,

3,5 kg saubere Wäsche, Wasserhärte 3 °d, Dosierung 130 g Waschmittel) wurde belegt, daß die erfindungsgemäßen Schaumregulatoren insbesondere bei niedrigen Temperaturen wirksamer sind als ein zum Vergleich getesteter Schaumregulator des Standes der Technik (V1), der die gleichen Inhaltsstoffe wie B1 enthielt, aber durch Sprühtrocknung hergestellt worden war und daher ein thermisch belastbareres höherschmelzendes Paraffin (Flüssiganteil bei 40 °C ca. 9 Gew.-%, bei 60 °C ca. 66 %) enthalten mußte. Man erhielt die in der nachfolgenden Tabelle 2 angegebenen Schaumnoten (Skala von 0 bis 6; 0 = kein Schaum; 3 = Schauglas der Waschmaschine zur Hälfte mit Schaum gefüllt; 5 = Schauglas der Waschmaschine vollständig mit Schaum gefüllt; 6 = Flottenverlust durch Übersäumen; abgelesen wurde beim Waschen im 40 °C-Programm nach der angegebenen Washdauer und beim 90 °C-Programm im angegebenen Temperaturbereich). Nach Lagerung (8 Wochen in kaschierten Kartons bei 30 °C und 80 % relativer Luftfeuchte) des Waschmittels mit dem erfindungsgemäßen Schaumregulatorgranulat B1 ergaben sich keine Verschlechterungen der Entschäumerleistung.

Tabelle 2: Schaumnoten der Schaumregulatoren im Waschmittel

Schaumregulator	40 °C			90 °C		
	< 20 min	< 40 min	> 40 min	< 55 °C	< 75 °C	> 75 °C
<b>B1</b>	0-1	0-2	0-2	0-1	0-2,5	2,0-3,5
<b>V1</b>	> 4	> 4	> 4	> 4	> 4	> 4

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung schüttfähiger Schaumregulatorgranulate, die eine Entschäumerwirkstoffkombination aus einem Paraffinwachs und einem von Diaminen und Carbonsäuren abgeleiteten Bisamid und anorganisches, wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares Trägersalz enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Granulationsmischer eine Aufbaugranulation derart durchführt, daß man eine Menge von 50 bis 100 Gewichtsteilen des anorganischen Trägersalzes, gegebenenfalls mit einer Menge von bis zu 5 Gewichtsteilen eines anionischen und/oder nichtionischen Celluloseethers intensiv mischt, unter weiterem Granulieren eine Menge von 1 bis 10 Gewichtsteilen wäßriger Alkalisilikat- und/oder polymerer Polycarboxylat-Lösung zugibt, und daraufhin 10 Gewichtsteile der auf eine Temperatur im Bereich von 70 °C bis 180 °C erwärmten Entschäumerwirkstoffkombination zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Zugabe der Entschäumerwirkstoffkombination 5 bis 20 Gewichtsteile, insbesondere 7 bis 15 Gewichtsteile Wasser oder einer wäßrigen Natriumsilikat- und/oder polymerer Polycarboxylat-Lösung zusetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 60 bis 85 Gewichtsteile des anorganischen Trägersalzes, 1 bis 3 Gewichtsteile des Celluloseethers und/oder 2 bis 8 Gewichtsteile wäßriger Alkalisilikat- und/oder organischer Polycarboxylat-Lösung einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Trägersalzgemisch, gegebenenfalls nach Zugabe des Celluloseether-Gemisches, innerhalb eines Zeitraums von 5 Sekunden bis 30 Sekunden homogenisiert, die wäßrige Alkalisilikat-Lösung und/oder Polycarboxylat-Lösung zügig zugibt, anschließend die flüssige geschmolzene Entschäumerwirkstoffkombination einträgt, danach, falls verwendet, das Wasser beziehungsweise die wäßrige Alkalisilikat- und/oder Polycarboxylat-Lösung und/oder wäßrige Celluloseethergemisch-Lösung



innerhalb eines Zeitraums von 10 Sekunden bis 30 Sekunden zusetzt und noch 10 Sekunden bis 10 Minuten granuliert.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Entschäumerwirkstoffkombination aus 70 Gew.-% bis 95 Gew.-% Paraffinwachs und 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines von  $C_{2-7}$ -Diaminen und gesättigten  $C_{12-22}$ -Carbonsäuren abgeleiteten Bisamids besteht.
6. Verfahren 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffinwachs bei Raumtemperatur fest ist und bei einer Temperatur von 40 °C zu mindestens 35 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 45 Gew.-%, und weniger als 100 Gew.-% in flüssiger Form vorliegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Polycarboxylat unter den durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylaten sowie den polymeren Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymeren aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können, ausgewählt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als polymere Polycarboxylate Ter- beziehungsweise Quaterpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes beziehungsweise viertes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat und/oder ein Kohlenhydrat enthalten.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Celluloseether unter Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannten Cellulosemischethern wie Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose und deren Mischungen ausgewählt wird.
10. Schaumregulatorgranulat, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es 60 Gew.-% bis 90 Gew.-% anor-

ganisches Trägersalz beziehungsweise Trägersalzgemisch, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% eines Gemisches aus Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischem Celluloseether, insbesondere im Gewichtsverhältnis 80:20 bis 40:60, 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 20 Gew.-% der Entschäumerwirkstoffkombination, 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat, 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% polymeres Polycarboxylat und bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasser enthält.

11. Schaumregulatorgranulat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht von 600 Gramm pro Liter bis 1400 Gramm pro Liter, insbesondere 800 Gramm pro Liter bis 1200 Gramm pro Liter aufweist.
12. Schaumregulatorgranulat nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 80 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 90 Gew.-% und insbesondere mehr als 95 Gew.-% des Granulats Korngrößen im Bereich von 0,1 mm bis 2,0 mm aufweisen.
13. Schaumregulatorgranulat nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,4 mm bis 0,8 mm liegt, wobei vorzugsweise möglichst geringe Anteile des Granulats Teilchengrößen außerhalb dieses Bereichs aufweisen.
14. Verwendung von Schaumregulatorgranulaten gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13 oder hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 als schaumregulierende Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04714

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 B01D19/04 C11D3/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B01D C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 92 20770 A (HENKEL KGAA) 26 November 1992 see page 2, column 3 - page 6, column 3; claims 1-7,9-12; examples 1-6 ---	1-14
Y	WO 93 17772 A (HENKEL KGAA) 16 September 1993 see page 3, column 1 - page 8, column 3; claims 1,6-8,18 ---	1-14
Y	EP 0 309 931 A (HENKEL KGAA) 5 April 1989 cited in the application see page 3, line 38 - page 4, line 16 see page 5, line 16 - page 5, line 26; example 1 --- -/--	6
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.         </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  18 December 1997		Date of mailing of the international search report  16.01.98
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Edmüller, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04714

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 094 250 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 16 November 1983 see page 2, line 9 - page 4, line 31; claims 1-4 ---	1-14
A	EP 0 723 795 A (DOW CORNING SA) 31 July 1996 see page 2, line 52 - page 4, line 56; claims 1,2,5,7-9 -----	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04714

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9220770 A	26-11-92	DE 4117032 A	26-11-92
		DE 59204772 D	01-02-96
		EP 0586443 A	16-03-94
-----			
WO 9317772 A	16-09-93	DE 4207552 A	16-09-93
-----			
EP 0309931 A	05-04-89	DE 3732947 A	13-04-89
		DE 3885563 D	16-12-93
		ES 2059462 T	16-11-94
		US 5002695 A	26-03-91
-----			
EP 0094250 A	16-11-83	NONE	
-----			
EP 0723795 A	31-07-96	JP 8239692 A	17-09-96
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 97/04714

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01D19/04 C11D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01D C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 92 20770 A (HENKEL KGAA) 26.November 1992 siehe Seite 2, Spalte 3 - Seite 6, Spalte 3; Ansprüche 1-7,9-12; Beispiele 1-6 ---	1-14
Y	WO 93 17772 A (HENKEL KGAA) 16.September 1993 siehe Seite 3, Spalte 1 - Seite 8, Spalte 3; Ansprüche 1,6-8,18 ---	1-14
Y	EP 0 309 931 A (HENKEL KGAA) 5.April 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 38 - Seite 4, Zeile 16 siehe Seite 5, Zeile 16 - Seite 5, Zeile 26; Beispiel 1 --- -/--	6

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18.Dezember 1997

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

16.01.98

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Edmueller, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04714

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 094 250 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 16.November 1983 siehe Seite 2, Zeile 9 - Seite 4, Zeile 31; Ansprüche 1-4 ---	1-14
A	EP 0 723 795 A (DOW CORNING SA) 31.Juli 1996 siehe Seite 2, Zeile 52 - Seite 4, Zeile 56; Ansprüche 1,2,5,7-9 -----	1-14

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04714

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9220770 A	26-11-92	DE 4117032 A DE 59204772 D EP 0586443 A	26-11-92 01-02-96 16-03-94
WO 9317772 A	16-09-93	DE 4207552 A	16-09-93
EP 0309931 A	05-04-89	DE 3732947 A DE 3885563 D ES 2059462 T US 5002695 A	13-04-89 16-12-93 16-11-94 26-03-91
EP 0094250 A	16-11-83	KEINE	
EP 0723795 A	31-07-96	JP 8239692 A	17-09-96